

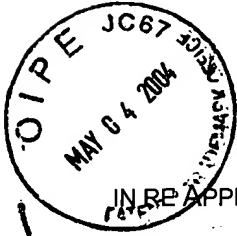
CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING (37 CFR 1.10)

I hereby certify that this Transmittal, and any other documents referred to as enclosed herein, are being deposited with the U.S. Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" Label No. ER027812161US in an envelope addressed to: Mail Stop Issue Fee, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on:

Date: May 4, 2004

By: 

Sharon Yarborough



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: CHEON *ET AL.*

APPLICATION NO.: 09/991,464

FILED: NOVEMBER 21, 2001

FOR: **METHOD FOR SYNTHESIS OF CORE-SHELL TYPE
AND SOLID SOLUTION ALLOY TYPE METALLIC
NANOPARTICLES VIA TRANSMETALATION
REACTIONS AND APPLICATIONS OF SAME**

EXAMINER: WYSZOMIERSKI,
GEORGE P.

ART UNIT: 1742

CONF. NO: 3776

Transmittal of Certified Copy of Priority Document(s)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed is a certificate copy of a foreign application from which priority is claimed in this case:

Country: REPUBLIC OF KOREA
Application: 2001-0049385
Filing Date: August 16, 2001

Respectfully submitted,
Perkins Coie LLP

Date: May 4, 2004


David Bogart Dort
Registration No. 50,213

Correspondence Address:

Customer No. 37815
Perkins Coie LLP
P.O. Box 14405, Ben Franklin Station
Washington, DC 20044-4405
Telephone: (202) 434-1608
Facsimile: (202) 434-1690



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 49385 호
Application Number PATENT-2001-0049385

출원년월일 : 2001년 08월 16일
Date of Application AUG 16, 2001

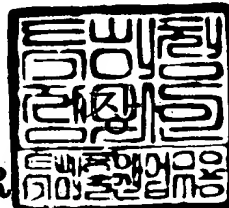
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology



2001 년 09 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2001.08.16
【국제특허분류】	C01G
【발명의 명칭】	금속간의 치환 반응을 이용한 코어-셸 구조 및 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자의 제조 방법과 그 응용
【발명의 영문명칭】	Method for Synthesis of Core-Shell type and Solid Solution type Metallic Alloy Nanoparticles via Transmetalation Reactions and Their Applications
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	1999-026611-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	천진우
【성명의 영문표기】	CHEON, Jin Woo
【주민등록번호】	621005-1037813
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 과기원아파트 3동 104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종일
【성명의 영문표기】	PARK, Jong Il
【주민등록번호】	740205-1707828
【우편번호】	718-807
【주소】	경상북도 칠곡군 왜관읍 왜관7리 789-67
【국적】	KR

【공지에외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 학회지 발표
【공개일자】 2001.05.25
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 황이남 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 17 면 17,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 15 항 589,000 원
【합계】 635,000 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 317,500 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 금속간의 치환 반응을 이용한 코어-셸 구조 및 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자의 제조방법과 그 응용에 관한 것으로, 제 1관점에서의 본 발명은, 나노 입자인 제 1금속과, 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 각 용액을 혼합하여 상기 제 1금속과 상기 제 2금속간의 금속 치환 반응에 의해 코어-셸 구조의 금속 나노입자를 제조하는 방법을 포함하고,

제 2관점에서의 본 발명은, 제 1금속을 함유하며 열분해가 가능한 금속 전구체 A와, 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체 B를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 B용액에 상기 A용액을 혼합하여 상기 금속 전구체 A와 상기 금속 전구체 B간의 금속 치환 반응에 의해 합금 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법을 포함함으로써,

금속 치환이 가능한 어떠한 이종 금속간에도 코어-셸 구조 또는 혼합된 합금 구조를 제조함이 가능하며, 이에 의해 제조된 나노 입자는 물리·화학적 안정성 및 균일성이 우수하여 새로운 정보 저장 소재를 포함한 다양한 산업 분야로의 응용이 가능하다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

금속간의 치환 반응을 이용한 코어-셸 구조 및 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자의 제조 방법과 그 응용{Method for Synthesis of Core-Shell type and Solid Solution type Metallic Alloy Nanoparticles via Transmetalation Reactions and Their Applications}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 (a) 금속 치환 반응을 이용한 코어-셸 구조의 금속 나노 입자 및 (b) 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자의 합성에 관한 개략도.

도 2는 합성된 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자의 투과 전자 현미경 사진.

도 3은 합성된 혼합된 합금 구조의 코발트-백금 나노 입자의 투과 전자 현미경 사진과 X-선 회절 분석 및 전자빔 회절 분석도.

도 4는 (a) 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자의 에너지 분산 X-선 분석도, (b) 혼합된 합금 구조의 코발트-백금 나노 입자의 에너지 분산 X-선 분석도.

도 5는 코발트-백금 나노 입자의 5 K에서의 자기 이력 곡선. (a) 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자의 보자력은 330 Oe 값을 가지며, (b) 혼합된 합금 구조의 나노 입자는 6900 Oe의 값을 가짐을 보여주고 있다.

도 6은 실리콘 기판 위에 스핀 코팅된 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 사진.

도 7은 실리콘 기판 위에 스핀 코팅된 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자의 열처리 후 변화된 자기 이력 곡선.

도 8은 금속 치환 반응을 이용한 선택적 화학증착(CVD) 장치의 개략도.

도 9는 실리콘 표면 위에 스핀 코팅된 금속 나노 입자 및 나노 막대에 금속 치환이 가능한 금속 선구물질을 사용하여 선택적으로 합금을 화학증착하는 과정의 개략도.

도 10은 실리콘 표면 위에 스핀 코팅된 코발트 나노 입자에 금속 치환이 가능한 금속 전구체인 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ 을 사용하여 백금을 선택적으로 화학증착한 후의 주사 전자 현미경 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<11> 본 발명은 금속간의 치환 반응을 이용한 코어-셸 구조 및 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자의 제조 방법과 그 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 1 내지 100 nm 범위내의 크기를 갖는 이중 또는 삼중 이상의 코어-셸 또는 혼합된 합금 구조를 가지는 나노 입자(막대 구조를 포함한다. 이하 '나노 입자'라 통칭함)의 제조 방법과 그 응용에 관한 것이다.

<12> 나노 입자라 함은 입자의 크기가 1~100nm 크기를 가지는 입자로서, 양자크기 효과와 넓은 표면적 때문에 벌크와는 다른 광학적, 전기적, 자기적, 촉매적 특성을 지닌다. 이와 같은 이유로 나노 입자의 합성법 개발에 현재 많은 노력이 이루어지고 있으나, 이러한 노력에도 불구하고 코어-셸 또는 혼합된 합금 구조의 나노 입자를 합성하는 방법은 아직도 미숙한 단계에 있는 실정이다. 합금 구조의 나노 입자는 단일 원소의 나노 입자가 가지는 단점(쉬운 산화성, 부식성, 화학적-물리적 성질의 저하)을 보완해 주며, 화학 반응에서의 촉매적 특성을 향상시켜 주며, 자성 금속의 경우 자기 이방성을 증가시켜 보자력을 향상시켜 주며, 또한 공기 중에서도 산화를 방지할 수 있는 안정한 상태로 존재하므로 자기 기록 매체 물질로의 활용을 가능하도록 해준다.

<13> 현재까지 대부분의 합금 구조는 물리적인 진공 증착법을 사용하여 박막을 형성하는 방법에 관한 연구가 많이 진행되어 왔으나, 입자의 무질서한 성장과 입자크기의 불균일성으로 인해 그 특성이 저하되는 단점을 지니고 있었다. 하지만 최근 Sun등(Science. 2000, 287, 1989)에 의해 개발된 화학적 합성 방법에 의해 보다 개선된 나노 입자의 박막을 형성할 수 있다는 가능성이 제시되었다.

<14> 화학적 합성 방법을 이용한 예로는 하이드라이드(예를 들면 NaBH_4 , NaBEt_3H , N_2H_4)나 디올과 같은 화학적 환원제를 사용하여 금속 이온 또는 유기 금속 화합물로부터 금속들을 환원시켜 코발트-백금 및 철-백금 합금 나노 입자를 합성하는 방법이 보고되고 있다(Science. 2000, 287, 1989; J. Appl. Phys. 2000, 87, 5615; J. Phys, Chem. B 2000, 104, 695, J. Appl. Phys. 1999, 85, 5184). 또한 하이드라이드나 디올을 사용한 화학적 환원 방법에 의해 제조된 코발트 나노 입

자는 단일 전자 소자로도 응용하려는 시도가 IBM의 Sun에 의해 이루어진 바가 있다.

<15> 또한 이와 유사한 방법으로 금-은, 구리-은, 구리-팔라듐, 팔라듐-백금, 팔라듐-금, 및 구리-백금 합금 나노 입자에 대하여도 금속 이온 또는 유기 금속 화합물을 하이드라이드나 알코올을 환원제로 사용하여 환원하여 제조하는 방법이 개시된 바 있다(J. Phys. Chem. 1992, 96,9730; J. Phys. Chem. 1997, 101,5301; J. Phys. Chem. 1991, 96,7448;Langmuir, 1995, 11, 693; Chem. Mater. 1993, 5, 254; Chem. Mater. 1996, 8, 1895;Langmuir, 1994, 10, 4574; Langmuir 1993, 9, 1664; J. Phys. Chem. 1992, 96, 9927; J. Phys. Chem. B 1997,101, 7033)

<16> 이러한 귀금속 나노 입자는 올레핀과 같은 유기 화합물의 이중 결합을 환원시키는 환원 촉매로 활용될 수가 있는데, 이는 입자의 크기가 나노미터 크기로 바뀔에 따라 상대적으로 증가된 표면적으로 인해 그 활성이 매우 증가한데 기인한다.

<17> 상기와 같은 종래의 방법들을 통해 이중 원소로 구성된 나노 입자를 합성하려는 노력이 많이 진행되어 왔으나, 이들 방법에 의해서는 균일한 크기의 입자와 일정한 성분비의 조절이 보장되지 않아 실제 산업적 활용에 있어 많은 문제가 제기되며, 또한 수 나노미터 크기의 코어-셸 구조를 형성하는 것은 그 자체로서도 어려운 일이었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <18> 본 발명자는 상기 제반 문제점을 지니는 종래의 제조 방법과는 달리 추가적인 환원제의 사용 없이 이중 금속간의 산화-환원 전위차를 이용한 금속 치환 반응만을 이용하여 코어-셸 구조의 나노 입자와 혼합된 합금 구조의 나노 입자를 제조할 수 있는 새로운 방법을 연구한 결과 본 발명을 완성하게 되었다.
- <19> 본 발명에서 사용한 금속 치환 반응은 금속간의 환원 전위의 차이로 인하여 0 개의 금속이 산화되어 이온화되고 이온인 금속이 환원되면서 두 금속간에 치환이 일어나는 반응으로, 이러한 반응의 경향성은 금속간의 이온화 경향으로 예상할 수 있다.
- <20> 따라서 본 발명의 목적은 상위의 경향성에 입각하여 여러 가지 금속의 치환 반응을 통해 추가적인 환원제의 사용 없이 안정하고 균일한 크기를 가지는 코어-셸 구조의 금속 나노 입자 또는 특정 조성비를 가지는 혼합된 합금 형태의 나노 입자의 제조 방법을 제공함에 있다.
- <21> 본 발명의 또 다른 목적으로는 본 발명에 의한 금속 나노 입자를 대상으로 하는 다양한 산업분야(정보 저장 매체, 촉매, 의학적 치료제 등을 포함)에의 용도를 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <22> 본 발명에 의한 금속 나노 입자의 제조방법은 제 1관점의 방법으로,

<23> 나노 입자인 제 1금속과, 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 각 용액을 혼합하여 상기 제 1금속과 상기 제 2금속간의 금속 치환 반응에 의해 코어-셸 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법을 포함한다.

<24> 상기에서 나노 입자인 제 1금속은 특정한 금속으로 한정될 것을 요하지는 아니한다. 다만 상기 제 1금속은 제 2금속보다는 환원 전위가 낮은 금속일 것이 요구된다. 바람직하기로는 상기 제 1금속으로는 망간, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 팔라듐, 백금, 금에서 선택된 1종을 포함한다. 상기 제 1금속은 공지의 제조방법(후술하는 제조예 1의 공지의 유기 금속 화합물의 열분해 방법)에 따라 제조된 나노 입자이면 충분하고 특정한 방법에 한정된 것임을 요하지 아니한다. 또한 상기 제 1금속은 단일 조성의 금속 이외에도 적어도 2종 이상의 금속으로 구성되는 코어-셸 구조 또는 혼합 합금 구조를 포함한다. 따라서, 망간-크롬, 망간-철, 망간-코발트, 망간-니켈, 망간-구리, 망간-은, 망간-팔라듐, 망간-백금, 망간-금, 크롬-철, 크롬-코발트, 크롬-니켈, 크롬-구리, 크롬-은, 크롬-팔라듐, 크롬-백금, 크롬-금, 철-코발트, 철-니켈, 철-구리, 철-은, 철-팔라듐, 철-백금, 철-금, 코발트-니켈, 코발트-구리, 코발트-은, 코발트-팔라듐, 코발트-백금, 코발트-금, 니켈-구리, 니켈-은, 니켈-팔라듐, 니켈-백금, 니켈-금, 구리-은, 구리-팔라듐, 구리-백금, 구리-금, 은-팔라듐, 은-백금, 은-금, 팔라듐-백금, 팔라듐-금, 백금-금 등을 포함한 2종 코어-셸 구조 또는 합금구조와, 철-코발트-니켈, 크롬-철-코발트, 망간-철-코발트, 크롬-철-니켈, 망간-철-니켈, 망

간-크롬-철, 크롬-코발트-니켈, 망간-코발트-니켈, 망간-크롬-코발트,
망간-크롬-니켈 등을 포함하는 3중 코어-셸 구조 또는 합금 구조 뿐만 아니라 그
이상의 다중 금속으로 구성되는 코어-셸 구조 또는 합금 구조가 이에 포함된다.

<25> 본 발명에 사용되는 제 2금속은 상기 제 1금속과 비교하여 환원 전위가 높은 조건을 만족하는 한 특정한 종류로 한정되지 아니한다. 상기와 같은 환원 전위는 금속의 이온화 경향과 관련되며, 이러한 경향은 공지의 참고 문헌(Handbook of Chemistry and Physics, 76thed;CRC press, 1995,pp8~21)을 통해 용이하게 확인할 수 있다. 예를 들면, 금속의 이온화 경향은 K>Ca>Na>Mg>Al>Mn>Zn>Cr>Fe>Co>Ni>Cu Hg>Ag>Pd>Pt>Au과 같이 나열할 수 있으며 왼쪽에 위치할수록 환원 전위가 낮은 즉 산화하려는 경향이 강하며, 오른쪽에 위치할수록 환원 전위가 높은 즉 환원하려는 경향이 강하다는 사실을 반영한다.

<26> 따라서 제 1금속이 정해지면 제 1금속과 치환을 이룰 제 2금속은 환원 전위가 보다 큰 금속이어야 하며 제 1금속과의 전위차가 클수록 치환 반응에 있어 효과적임을 알 수 있다.

<27> 상기 제 2금속을 함유한 금속 전구체는 제 1금속과의 금속 치환 반응을 수행하기에 적합한 조성의 물질인 한 특별히 한정되지 아니한다. 상기 요건을 충족시키는 금속 전구체로서는 β -디케토네이트 화합물, 포스핀 화합물, 유기 금속

화합물, 탄화 수소 암모늄염(R_4N : R은 탄소길이 1~22의 직쇄형, 분지형 사슬 또는 페닐기를 포함하는 사슬)화합물 등을 들 수 있다. 상기 β -디케토네이트 화합물로는 예를 들면 $Pt(hfac)_2$ ($hfac$ =헥사플루오로아세틸아세토네이트), $Au(hfac)(PPh_3)$ (PPh_3 = 트리페닐포스핀), $Au(hfac)(PMe_3)$, $Me_2Au(hfac)$, $Me_2Au(tfac)(tfac$ =트리플루오로아세틸아세토네이트), $Pd(hfac)_2$, $Au(acac)(PPh_3)$, $Au(acac)(PMe_3)$, $Ag(hfac)$, $Ag(hfac)(PR_3)$, $Cu(hfac)_2$, $Pt(acac)_2$ ($acac$ =아세틸아세토네이트), $Pd(acac)_2$, $Ag(acac)$, $Ag(acac)(PR_3)$, $Cu(acac)_2$ 등이 있다. 상기 포스핀 화합물로는 예를 들면 $Pt(PR_3)_4$, $AuCl(PPh_3)$, $Pd(PR_3)_4$, $[Ag(PR_3)I]_4$, $AuPR_3Cl$, $[(PR_3)_2CuNO_3]$ 등이 있다. 상기 유기 금속 화합물로는 예를 들면 Me_3AuPMe_3 , $EtAuPMe_3$, $Pt(COD)Cl_2$ (COD =시클로옥타디엔), $Pt(COD)(CH_3)_2$, $Pd(COD)Cl_2$, $Pd(COD)(CH_3)_2$ 등이 있다. 상기 탄화 수소 암모늄염(R_4N) 화합물로는 예를 들면 $[R_4N]AuCl_4$, $[R_4N]_2PtCl_4$, $[R_4N]_2PdCl_4$, $[R_4N]_2CuCl_4$ 등이 있다.

<28> 상기 각 전구체에 포함된 R은 바람직하기로는 탄소 길이가 1에서 22까지의 직쇄형 및 분지형 사슬과 페닐기를 포함한 사슬을 포함한다.

<29> 이하 상기 코어-셸 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법에 관하여 구체적으로 설명한다.

<30> 먼저 본 발명의 코어로서 사용가능한 제 1금속 나노 입자로는 상기한 바와 같이 단일 금속 또는 다종의 금속으로 구성되는 코어-셸 구조 또는 혼합된 합금 구조로서 적절한 유기용매를 선택하여 용해한 용액의 형태로 제공된다.

<31> 또한 셀을 구성할 제 2금속을 함유한 금속 전구체 용액은 치환하고자 하는 제 2금속을 함유한 적절한 전구체를 선택하고 마찬가지로 이를 적절한 유기 용매에 용해하여 금속 전구체 용액을 제조한다.

<32> 상기 제 1금속으로 구성되는 나노 입자 및 제 2 금속을 함유한 금속 전구체를 위한 용매로는 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만 유기 용매로서 예를 들면 헥사데칸, 데칸, 노난, 도데칸, 톨루엔, 아니솔, 디페닐에테르, 디옥틸에테르, 디클로로벤젠, 디염화벤젠 등을 들 수 있다.

<33> 상기 금속 전구체 용액을 제조하는 경우 바람직하기로는 나노 입자가 용액 내에서도 안정한 단분산상을 형성하도록 적절한 안정제를 첨가한다.

<34> 상기 적절한 안정제의 예로서는 하기 일반식의 화합물을 포함한다.

<35>
$$R-X$$

<36> (상기에서 R은 탄화 수소 화합물로 탄소길이 2~22인 직쇄형 또는 분지형 사슬이고, X는 이소시아, 술폰산, 인산, 카르복시산, 아민 및 티올 등의 작용기를 포함한다)

<37> 다음으로 상기 제 1금속을 함유한 용액과 금속 전구체 용액을 혼합하여 상기 제 1금속과 제 2금속간의 산화-환원에 의한 금속 치환 반응을 유도한다. 금속

치환 반응에 필요한 구체적인 반응 조건은 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만 금속 치환 반응시 반응 온도로는 50~300℃, 보다 바람직하기로는 120~150℃로 유지하도록 하며, 상기 온도를 1~12시간 정도 유지시켜주는 것이 코어-셸 구조를 일정하게 합성하는 면에 있어 바람직하다.

<38> 상기 과정을 통해 형성된 코어-셸 구조의 나노 입자를 용액으로부터 분리하기 위해서는 적절한 극성 용매를 첨가하고 원심 분리하는 과정을 수행한다. 이때 첨가 가능한 극성 용매의 예로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 짧은 사슬을 가진 알코올을 들 수 있으며 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.

<39> 상기 분리된 나노 입자는 실제 산업분야에서 활용되기 위해서는 유기 용매에 재분산, 재해교 되어질 필요가 있는데 이때 사용 가능한 유기 용매의 예를 들면 톨루엔, 헥산, 노난, 데칸, 아니솔, 테트라하이드로퓨란 등의 용매가 있다.

<40> 상기 코어-셸 구조의 나노 입자의 분리 이후의 과정은 공지의 공정에 의해 수행하면 충분하고 특별히 한정되지 아니하며 본 발명의 권리 범위를 구성하는 것은 아니다.

<41> 도 1(a)는 본 발명의 상기 제 1관점에 의한 제조 방법을 도식화한 것이다 (M: 제 1금속 나노 입자, M*: 제 2금속, M*L_x: 금속 전구체). 이에 의하면 제 1 금속 나노 입자 M과 제 2금속을 함유한 전구체(M*L_x)와의 금속 치환 반응에 의해 코어-셸 구조의 금속 나노 입자(MM*)가 얻어짐을 보여주고 있다. 즉 제 1금속 나

노 입자 M이 표면에너지를 줄이기 위해 상호 응집되는 과정을 통해 코어 구조를 형성하고 여기에 제 2금속 M*이 금속치환반응을 통해 코어-셸구조를 형성하게 되는 것이다.

<42> 상기 공정에 의하면 후술하는 구체적인 실험예에서 알 수 있듯이 효율적이면서도 균일한 크기의 코어-셸 구조를 얻을 수 있다.

<43> 또한 본 발명에 의한 금속 나노 입자의 제조 방법은 제 2관점의 방법으로,

<44> 제 1금속을 함유하며 열분해가 가능한 금속 전구체 A와, 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체 B를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 B용액에 상기 A용액을 혼합하여 상기 금속 전구체 A와 상기 금속 전구체 B간의 금속 치환 반응에 의해 합금 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법을 포함한다.

<45> 상기에서 제 1금속은 특정한 금속으로 한정될 것을 요하지는 아니한다. 다만 상기 제 1금속은 제 2금속보다 환원 전위가 낮은 금속일 것이 요구된다. 바람직하기로는 상기 제 1금속으로는 망간, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 팔라듐, 백금, 금에서 선택된 1종을 포함한다.

<46> 상기 제 1금속을 함유한 금속 전구체 A는 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만 열분해되어 금속 나노입자를 내어놓을 수 있는 금속 전구체이면 충분하다.

이러한 요건을 만족하는 금속 전구체의 예로서는 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_7$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 등의 카보닐 화합물이 있다.

<47> 상기 제 2금속을 함유한 금속 전구체 B는 제 1금속과의 금속 치환 반응을 수행하기에 적합한 조성의 물질인 한 특별히 한정되지 아니한다. 상기 요건을 충족시키는 금속 전구체로서는 β -디케토네이트 화합물, 포스핀 화합물, 유기 금속 화합물, 탄화 수소 암모늄염(R_4N : R은 탄소길이 1~22의 직쇄형, 분지형 사슬 또는 페닐기를 포함하는 사슬) 화합물 등을 들 수 있다. 상기 β -디케토네이트 화합물로는 예를 들면 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ (hfac =헥사플루오로아세틸아세토네이트), $\text{Au}(\text{hfac})(\text{PPh}_3)$, $\text{Au}(\text{hfac})(\text{PMe}_3)$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfac})$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$ (tfac =트리플루오로아세틸아세토네이트), $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, $\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)$, $\text{Au}(\text{acac})(\text{PMe}_3)$, $\text{Ag}(\text{hfac})$, $\text{Ag}(\text{hfac})(\text{PR}_3)$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (acac =아세틸아세토네이트), $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Ag}(\text{acac})$, $\text{Ag}(\text{acac})(\text{PR}_3)$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 등이 있다. 상기 포스핀 화합물로는 예를 들면 $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$, $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$, $[\text{Ag}(\text{PR}_3)\text{I}]_4$, AuPR_3Cl , $[(\text{PR}_3)_2]\text{CuNO}_3$ 등이 있다. 상기 유기 금속 화합물로는 예를 들면 $\text{Me}_3\text{AuPMe}_3$, EtAuPMe_3 , $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (COD =시클로옥타디엔), $\text{Pt}(\text{COD})(\text{CH}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{COD})(\text{CH}_3)_2$ 등이 있다. 상기 탄화 수소 암모늄염(R_4N) 화합물로는 예를 들면 $[\text{R}_4\text{N}]\text{AuCl}_4$, $[\text{R}_4\text{N}]_2\text{PtCl}_4$, $[\text{R}_4\text{N}]_2\text{PdCl}_4$, $[\text{R}_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ 등이 있다.

<48> 상기 각 전구체에 포함된 R은 바람직하기로는 탄소 길이가 1에서 22까지의 직쇄형 및 분지형 사슬과 페닐기를 포함한 사슬을 포함한다.

- <49> 이하 상기 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법에 관하여 구체적으로 설명한다.
- <50> 먼저 본 발명에 사용 가능한 제 1금속을 함유한 금속 전구체 A는 상기한 바와 같으며 적절한 유기 용매를 선택하여 용해한 용액의 형태로 제공된다.
- <51> 또한 제 2금속을 함유한 금속 전구체 B용액은 치환하고자 하는 제 2금속을 함유한 적절한 전구체를 선택하고 마찬가지로 이를 적절한 유기 용매에 용해하여 금속 전구체 용액을 제조한다.
- <52> 상기 금속 전구체 B용액을 제조하는 경우 바람직하기로는 나노 입자가 용액 내에서도 안정한 단분산상을 형성하도록 적절한 안정제를 첨가한다. 상기 안정제는 코어-셸 구조에서와 동일한 것을 사용하면 충분하므로 이하 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- <53> 다음으로 금속 치환 반응을 효율적으로 진행하기 위해 바람직하기로는 상기 금속 전구체 용액 B를 50~300℃, 보다 바람직하기로는 120~150℃로 유지시켜 주고 여기에 금속 전구체 A 용액을 주입하여 바람직하기로는 1~12시간 정도 유지시켜준다. 보다 바람직하기로는 상기 금속 전구체 A용액의 주입시 주사기 등의 주입 수단을 이용해 빠르게 수행하는 것이 보다 효율적이다.

- <54> 상기 과정에 의해 형성된 나노 입자의 분리 및 분리 이후의 공정은 전술한 바와 같으므로 생략한다.
- <55> 도 1b는 본 발명의 상기 제 2관점에 의한 제조 방법을 도식화한 것이다(M: 제 1금속 나노 입자, M*: 제 2금속. ML_x : 금속 전구체 A, $M*L_x$: 금속 전구체 B). 이에 의하면 제 1금속을 함유한 금속 전구체 A(ML_x)와 제 2금속을 함유한 금속 전구체B($M*L_x$)와의 금속 치환 반응에 의해 혼합된 합금 구조의 나노입자(MM*)가 얻어짐을 보여주고 있다. 즉 상기 금속전구체 A는 금속전구체 B용액 내에서 나노 입자인 M을 생성하고 동시에 금속전구체 B용액과 금속 M과의 산화환원반응으로 금속 M*가 형성되어 결국 혼합된 합금형태의 나노입자(MM*)를 형성하게 되는 것이다.
- <56> 상기 공정에 의하면 후술하는 구체적인 실험예에서 알 수 있듯이 효율적이면서도 균일한 크기의 코어-셸 구조를 얻을 수 있다.
- <57> 본 발명에 의한 코어-셸 구조 또는 혼합된 합금 구조의 나노 입자는 다양한 산업 분야에의 활용이 가능하다.
- <58> 이와 같은 제 1관점에서의 응용 분야로는 자성 물질을 이용한 각종 정보 저장 매체를 들 수 있으며, 상기 본 발명의 금속 나노 입자를 공지의 방법으로 소정 기판 상에 박막층을 형성함으로써 구현가능하다. 상기 사용 가능한 기판으로는 현재 널리 사용되는 실리콘, 유리, 사파이어 기판이나 하드디스크의 플래터

제작에 사용되는 알루미늄을 포함한 각종 금속 재료로 구성되는 모든 기관 또는 디스크를 포함할 수 있다.

<59> 상기 기관 상에 박막층을 형성하는 방법으로는 공지의 스핀 코팅법(실험예 2참조), 딥 코팅법, 화학적 자기 조립법을 들 수 있다.

<60> 금속 나노 입자를 이용해서 고밀도 자기 정보 저장 장치를 만들기 위해서는 매우 큰 보자력이 필요하다. 본 발명에 의한 금속 나노 입자는 후술하는 바와 같이 공기 중에서도 안정하고(실시예 2의 도 3d 참고: 공기 중에서 보관된 나노 입자의 X선 회절 분석 결과 산화된 형태의 나노입자가 형성되지 않았음), 부식에도 강하며(참고: 코발트의 표면을 코팅한 플래티늄이 내부식성을 지니므로 산이나 염기에도 잘 견디는 특성을 가진다), 매우 큰 보자력(참고: 실험예 1, 2)을 지니고 있어 약 6 나노미터 크기의 코발트-백금 나노 입자를 자기 조립 패터닝 방식을 통하여 평면 배열시키는 경우, 이 입자 하나를 정보 저장 단위(비트)로 사용한다면 테라 (tera= 10^{12})급 이상의 기록 밀도를 가지는 차세대 기억 저장 매체를 생산함이 가능하다.

<61> 또한 본 발명의 제 2관점에 의한 상기 정보 저장 매체는 소정의 기관과, 상기 기관의 상, 하면의 일부 또는 전부에 제 1금속을 코팅한 박막층과, 상기 박막층의 상부에 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 선택적으로 화학증착하여 형성한 치환 금속층을 포함하여 구현할 수 있다. 상기에서 제 1금속의 코팅층의 형성은 앞서 설명한 공지의 방법을 동일하게 이용할 수 있다.

- <62> 상기와 같은 구성을 지니는 정보 저장 매체는 제 1관점에 의한 정보 저장 매체와 같이 코어-셸 구조의 금속 나노 입자층을 기판 상에 직접 형성하는 것과 달리 제 1금속 나노 입자층의 상부에 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 증착하여 기판 상에서 금속 치환 반응을 일으키는 점에서 상이하다(실험예 3참조).
- <63> 본 발명의 제 3관점에서의 응용 분야로는 상기 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 유효 성분으로 함유하는 화학적 촉매를 포함한다.
- <64> 본 발명에 의한 금속 나노 입자는 특히 올레핀의 환원과 같은 화학 반응의 촉매로 활용할 수 있으며(참고: 실험예 4), 뿐만 아니라 탄소 나노 튜브 제조를 위한 성장핵으로 제공함이 가능하다.
- <65> 탄소 나노 튜브를 생산함에 있어서는 공지의 기상 합성법(Vapor phase growth)을 이용할 수 있다. 기상 합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로 내에 C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 등의 반응 가스와 촉매 금속을 직접 공급하여 기상에서 탄소 나노 튜브를 직접 합성하는 방법으로써, 탄소 나노 튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 제안되고 있다. 본 발명에 의한 금속 나노 입자는 여타 다른 나노입자와 마찬가지로 표면적이 커 금속 표면에서 진행되는 촉매 활성이 우수한 특징이 있으므로 탄소 나노 튜브의 성장핵으로서의 사용이 가능함을 알 수 있다.

<66> 본 발명의 제 4관점에서의 응용 분야로는 상기 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 유효 성분으로 함유하는 의학적으로 유용한 각종 질병 치료제(진단을 위한 시약을 포함한다)를 포함한다. 구체적으로는 본 발명에 의해 생산된 나노 입자를 DNA 또는 약물 치료제 등과 결합시킨 후 암세포 또는 각종 생체 기관 등의 생체 물질에 부착시켜 항암 치료, 약물 치료 및 기타 각종 질병 진단에의 응용이 가능하다. 특히 코발트 및 철, 니켈 등의 자성 나노 입자에 금을 코팅하면, 금 나노 입자를 이용한 자기 조립(self-assembly) 및 나노 패터닝, 그리고 여러 가지 화학적 결합 반응을 이용한 생체 분자와의 결합을 가능하게 하므로, 다양한 나노 기술의 적용이 가능하다. 구체적인 적용예는 모두 공지的手段 및 방법(현재까지도 계속 활발히 연구가 진행되고 있다)을 통해 달성할 수 있는 것에 불과하므로 더 이상의 상세한 설명은 필요하지 않다.

<67> 본 발명의 제 5관점에서의 응용 분야로는 본 발명에 의한 금속 나노 입자를 두 전극사이에 배열하여 자기적 특성을 지니도록 한 단일 전자 소자이다. 상기 단일 전자 소자의 예로서는 단일 전자 트랜지스터를 들 수 있으며 이들에 관한 구체적인 구현도 당업자에게 있어 자명한 사항으로 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

<68> 이하 본 발명의 내용을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만 이들 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 예시일 뿐 본 발명의 권리 범위가

이에 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 지닌 자에게 자명하다 할 것이다.

<69> <제조예 1> 코발트 나노 입자의 제조

<70> 본 실시예에서는 코어-셸 구조의 금속 나노 입자를 제조하기 위해 요구되는 제 1금속 나노 입자로서 코발트를 선정하였다.

<71> 본 발명에서 사용한 코발트 나노 입자는 디코발트옥타카보닐($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)의 열분해를 통해 얻었다. 먼저, 질소 분위기 하에서 0.44g의 안정제[비스-(2-에틸헥실)술포숙시네이트(NaAOT)]를 톨루엔 용액에 녹여 끓는 온도인 110°C 까지 올려 주었다. 그런 다음, 디코발트옥타카보닐을 톨루엔에 녹여 0.5 M의 용액을 형성하고 4 mL를 취하여, 상기 끓고 있는 톨루엔 용액에 빠르게 주입하였다. 그 결과 갈색의 디코발트옥타카보닐이 열분해되면서 일산화탄소 가스를 발생시키고, 갈색을 띤 검은색 용액의 0.1 M 농도의 코발트 나노 입자가 얻어졌다. 상기 과정을 통해 합성된 코발트 나노 입자의 크기는 약 6.33 nm의 크기를 가졌으며, 하기 표 1에서 보는 바와 같이 원하는 경우 안정제의 종류와 양에 따라 그 크기를 4에서 13 nm까지 변환함이 가능하다.

<72> <표 1> 안정제에 따른 나노입자의 크기

<73>	안정제	나노입자의 크기 (nm)
	0.889g(NaAOT)	4
	0.445g(NaAOT)	6
	0.089g(NaAOT)	8
	0.022g(NaAOT)+ 0.015ml 올레인산	10
	0.011g(NaAOT)+0.015ml 올레인산	13

<74> <실시예 1> 코어-셸 구조의 금속 나노 입자 제조

<75> 실험 과정

<76> 본 실시예에서는 상기 제조예 1에서 제조된 코발트 나노 입자를 제 1금속 원료로 사용하였다. 먼저 질소분위기 하에서, 상기 코발트 나노 입자(118mg)를 40 mL 노란 용액에 용해시켰다(0.1M). 0.14g Pt(hfac)₂와 0.06 mL 도데실이소시아이 녹아있는 노란 용액 5 mL에 상기 코발트 나노 입자 용액 5 mL을 혼합한 뒤 150℃에서 8시간 동안 가열하였다.

<77> 용액을 실온으로 냉각시킨 다음 에탄올 용액을 첨가시켜 3000 RPM에서 20 분간 원심분리를 수행하여 침전물을 얻을 수 있었다.

<78> 실험 결과

<79> 도 2a는 본 실시예에 의해 합성된 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자를 대상으로 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope(TEM), EM912 오메가)을 이용하여 120Kv의 전자빔 에너지에서 기록한 결과이며, 도 2b는 고분해능 전자 현미경(High Resolution TEM, 히타치 H9000-NAR)을 이용하여 300KV의 전자빔 에너지에서 기록한 결과 사진이다.

<80> 상기 도 2a의 TEM 사진에서 각각의 동그란 검은 점은 6.3 nm 직경의 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노입자임을 확인할 수 있고, 도 2c의 크기 분포표가 보여주듯이 10 %이내의 균일한 분포를 보여주고 있다.

<81> 특히 도 2b의 고분해능 투과 전자 현미경 사진에 의하면 나노 입자의 셸의 격자 거리가 2.27Å으로 백금의 (111)면의 면간 거리(2.265Å)와 일치하므로 셸 부분은 백금으로 잘 코팅되어 있음을 보여주고 있다. 또한 도 4a의 에너지 분산 X-선 분석도(EDAX: energy dispersive X-ray analysis)에서 보여주듯이 코발트와 백금의 비율이 45:55로 치환 반응에 의해 거의 1:1의 구성 비율을 취하고 있음을 확인할 수 있다.

<82> <실시예 2> 혼합된 합금 구조의 금속 나노 입자 제조

<83> 실험 과정

<84> 질소 분위기 하에서, 0.25g의 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ 과 0.1mL 올레인산을 5 mL 톨루엔 용액에 용해시킨 뒤 끓여주고, 여기에 0.5 M 디코발트옥타카보닐 톨루엔 용액을 5 mL 넣어준 후 12시간 동안 끓여주었다.

<85> 용액을 실온으로 냉각시킨 다음 에탄올 용액을 첨가시켜 3000 RPM에서 20 분간 원심분리를 수행하여 침전물을 얻을 수 있었다.

<86> 실험 결과

<87> 도 3a는 본 실시예에 의해 합성된 혼합된 합금 구조의 코발트-백금 나노 입자를 대상으로 투과 전자 현미경(TEM, EM912 오메가)을 이용하여 120Kv의 전자빔 에너지에서 기록한 결과이며, 도 3b는 고분해능 전자 현미경(High Resolution TEM, 히타치 H9000-NAR)을 이용하여 300KV의 전자빔 에너지에서 기록한 결과 사진이다.

<88> 도 3a의 TEM 사진에서 측정한 입자의 크기는 1.8nm 직경의 혼합된 합금 구조의 코발트-백금 나노 입자임을 확인할 수 있고, 도 3c의 크기 분포표가 보여주듯이 10% 이내의 균일한 분포를 보여주고 있다.

<89> 특히 도 3b의 고분해능 투과 전자 현미경 사진에 의하면 나노 입자의 셀의 격자 거리가 2.23Å으로 정육방체의 CoPt_3 의 (111)면의 면간 거리인 2.227Å과 잘 일치하므로 코발트-백금간의 합금 형태가 잘 합성된 것을 확인할 수 있었고, 도 4b의 에너지 분산 X-선 분석도(EDAX)에서 보여주듯이 합성된 나노 입자의 코발트:백금의 조성이 23:77로 1:3으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. 또한 X선 회절계를 사용하여 분석한 결과 CoPt_3 정육방체 구조와 잘 일치함을 확인할 수 있다(도 3d).

<90> <실험예 1> 보자력 측정

<91> 실시예 1 및 실시예 2에 의해 합성된 코발트-백금의 나노 입자는 초전도 간섭 자력계[SQUID(quantum design MPMS 7)]를 사용해 자기적 성질을 측정하였다. 도 5a는 실시예 1의 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자에 대한 5K 온도에서

의 자기 이력 곡선으로서 보자력은 330 Oe값을 가지며, 도 5b는 혼합된 합금 구조의 나노 입자에 대한 자기 이력 곡선으로서 보자력은 6900 Oe의 값을 보여 보자력이 매우 큼을 확인할 수 있다.

<92> 300 K의 실온에서는 자기이력을 나타내지 않는 초상자성의 성질을 보여 주었다(도 7).

<93> <실험예 2> 스핀 코팅법에 의한 박막 형성 및 보자력 측정

<94> 실시예 1 및 2에서 합성된 코어-셸 및 혼합된 합금 구조의 코발트-백금 나노 입자를 톨루엔에 잘 녹인 후, 5000 RPM에서 60초간 스핀 코팅을 시행한 결과 도 6와 같은 균일한 나노 입자의 박막을 얻을 수 있었다. 또한 코어-셸 구조로 이루어진 코발트-백금의 나노 입자로 형성된 자성 박막을 700℃에서 12 시간 동안 열처리한 결과 도 7에서와 같이 실온에서도 5300 Oe 정도의 큰 보자력을 나타내는 특징을 보여주었다.

<95> <실험예 3> 화학 증착법에 의한 코발트-백금의 나노 입자층 형성

<96> 도 8은 금속 치환 반응을 이용한 화학증착(CVD)장치의 개략도이고, 도 9는 실리콘 표면 위에 스핀 코팅된 금속 나노 입자에 금속 치환이 가능한 금속 전구체를 사용하여 선택적으로 화학 증착하는 과정에 대한 개략도를 보여준다.

<97> 상기 장치를 이용해 제조예 1에 의한 코발트 나노 입자를 톨루엔에 녹인 후 실리콘 기판 위에 스핀 코팅을 실시하였고, 다음으로 제 2금속을 함유한 금속

전구체인 $Pt(hfac)_2$ 를 화학 증착법을 사용하여 증착한 결과 코발트 나노입자에서만 백금이 선택적으로 치환 반응을 일으켜, 코어-셸 구조의 코발트-백금 나노 입자를 형성함을 도 10을 통해 확인할 수 있다.

<98> <실험예 4> 올레핀의 환원

<99> 실시예 1에 의해 합성된 코발트-백금의 나노 입자를 이용하여 올레핀의 환원을 위한 반응 촉매로 사용하였다. 코발트-백금의 나노 입자를 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후, 1,3-시클로옥타디엔과 같은 올레핀 화합물과 섞어준 뒤 실온에서 1기압의 수소 하에 반응을 진행시킨 결과, 시클로옥텐으로 환원된 물질을 얻을 수 있었다.

【발명의 효과】

<100> 본 발명에 의하면 금속치환이 가능한 어떠한 이종 금속간에도 코어-셸 구조 또는 혼합된 합금 구조를 제조함이 가능하며, 이에 의해 제조된 나노 입자는 물리·화학적 안정성 및 균일성이 우수하여 새로운 정보 저장 소재를 포함한 다양한 산업 분야로의 응용이 기대된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

나노 입자인 제 1금속과, 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 각 용액을 혼합하여 상기 제 1금속과 상기 제 2금속간의 금속 치환 반응에 의해 코어-셸 구조의 금속 나노 입자를 제조하는 방법.

【청구항 2】

제 1금속을 함유하며 열분해가 가능한 금속 전구체 A와, 상기 제 1금속과 환원전위가 다른 제 2금속을 함유한 금속 전구체 B를 적당한 유기 용매를 선택하여 각각 용해하고, 상기 형성된 B용액에 상기 A용액을 혼합하여 상기 금속 전구체 A와 상기 금속 전구체 B간의 금속치환반응에 의해 합금구조의 금속 나노입자를 제조하는 방법.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

제 2금속을 함유한 금속 전구체 용액에 안정제를 추가로 투입함을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,

상기 안정제는 하기 일반식의 화합물을 포함함을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

R-X

상기에서 R은 탄화수소 화합물로 탄소길이 2~22인 직쇄형 또는 분지형 사슬이고, X는 이소시아, 술폰산, 인산, 카르복시산, 아민 및 티올의 군에서 선택된 작용기

【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

제 1금속은 망간, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 팔라듐, 백금, 금에서 선택된 1종을 포함함을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

제 1금속은 적어도 2종 이상의 금속으로 구성되는 코어-셸 구조 또는 혼합 합금 구조임을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

【청구항 7】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

제 2금속을 함유한 금속 전구체로는 β -디케토네이트 화합물, 포스핀 화합물, 유기금속화합물, 탄화수소 암모늄염(R_4N : R은 탄소길이 1~22의 직쇄형, 분지형 사슬 또는 페닐기를 포함하는 사슬)화합물에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 금속 치환 반응에 요구되는 반응 온도는 50~300℃ 범위를 특징으로 하는 금속 나노 입자의 제조방법.

【청구항 9】

소정의 기판과, 상기 기판 상에 청구범위 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 함유한 자성 박막층을 포함하는 정보저장매체.

【청구항 10】

소정의 기판과, 상기 기판의 상, 하면의 일부 또는 전부에 제 1금속을 코팅한 박막층과, 상기 박막층의 상부에 상기 제 1금속보다 환원 전위가 높은 제 2금속을 함유한 금속 전구체를 선택적으로 화학 증착하여 형성한 치환 금속층을 포함하는 정보 저장 매체.

【청구항 11】

청구범위 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 유효 성분으로 함유하는 화학적 촉매.

【청구항 12】

제 11항에 있어서, 상기 촉매는 탄소 나노 튜브 제조를 위한 성장핵으로 제 공됨을 특징으로 하는 화학적 촉매.

【청구항 13】

청구범위 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 유효 성분으로 함유하는 의학적으로 유용한 의료용 질병 치료제.

【청구항 14】

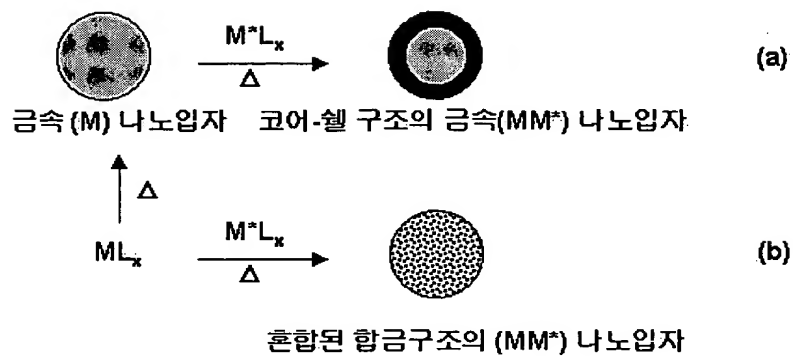
청구범위 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 유효 성분으로 함유하는 의학적으로 유용한 의료용 진단제.

【청구항 15】

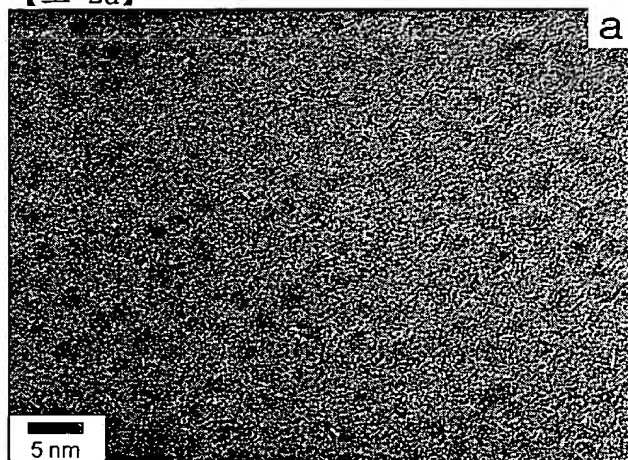
청구범위 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자를 두 전극사이에 배열하여 자기적 특성을 지니도록 한 단일 전자 소자.

【도면】

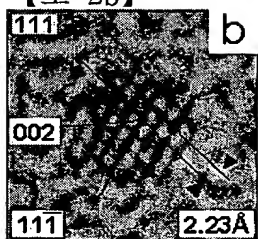
【도 1】



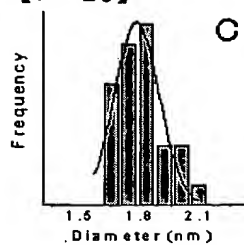
【도 2a】



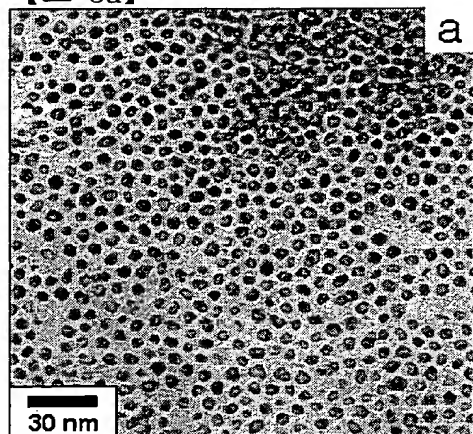
【도 2b】



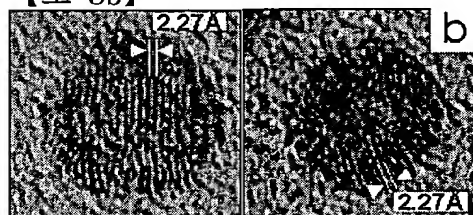
【도 2c】



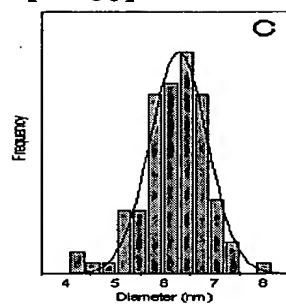
【도 3a】



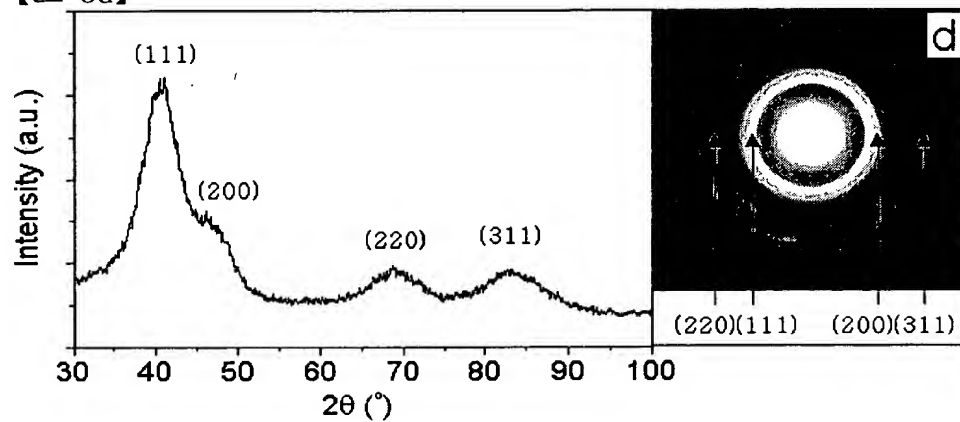
【도 3b】



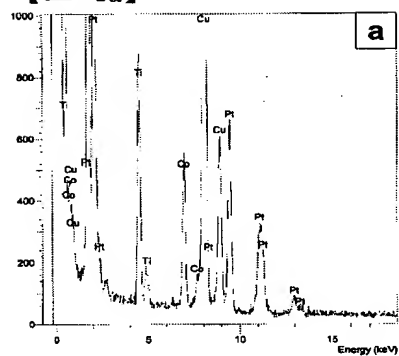
【도 3c】



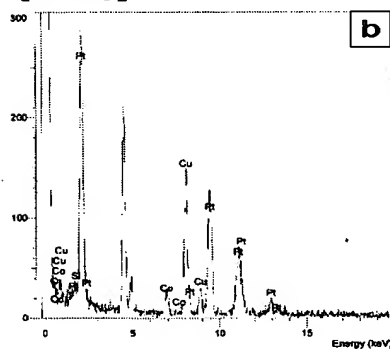
【도 3d】



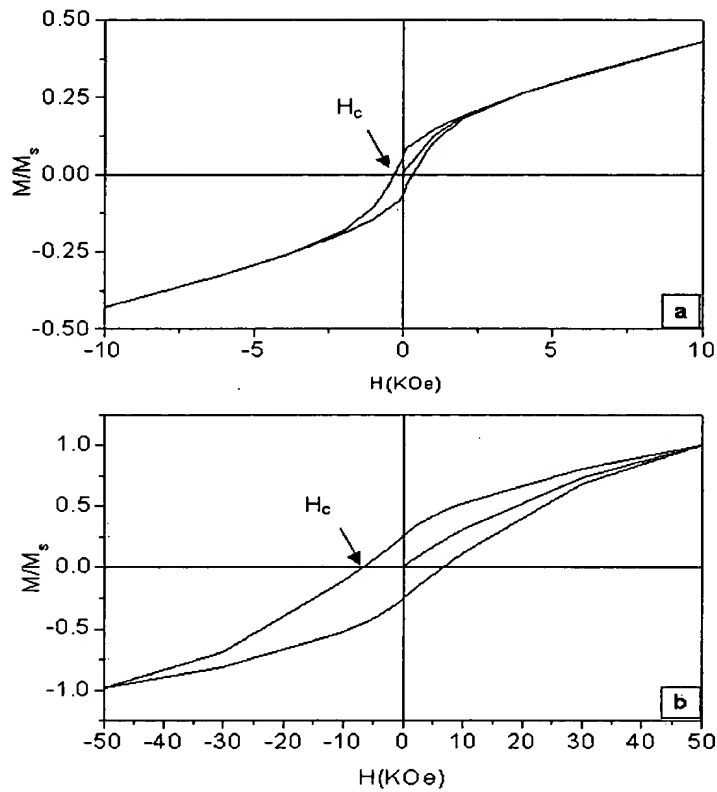
【도 4a】



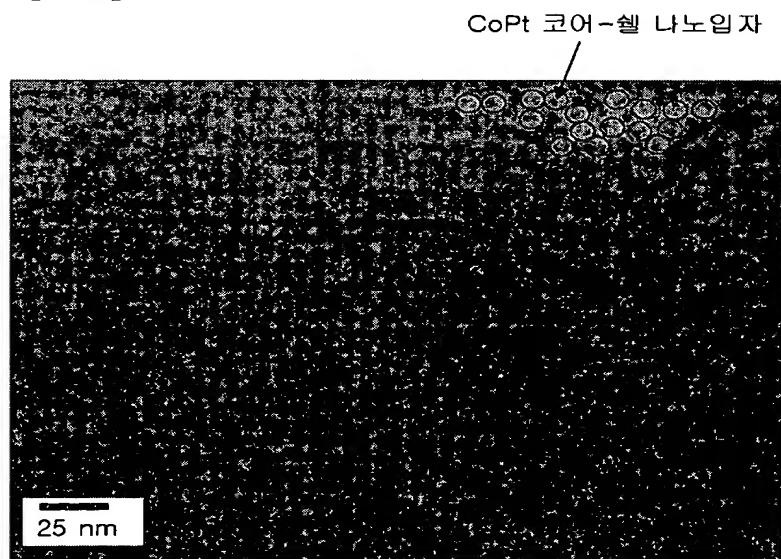
【도 4b】



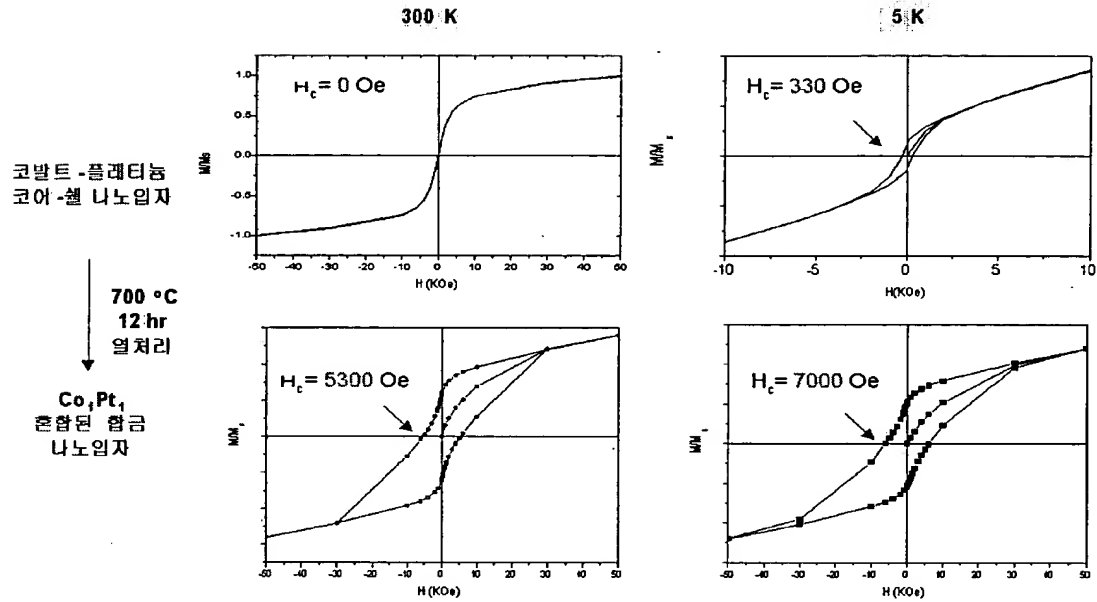
【도 5】



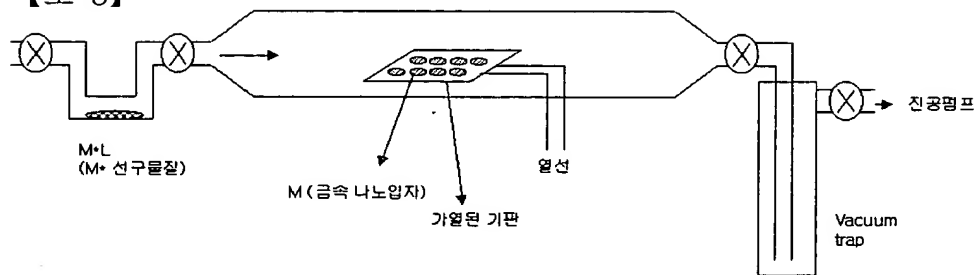
【도 6】



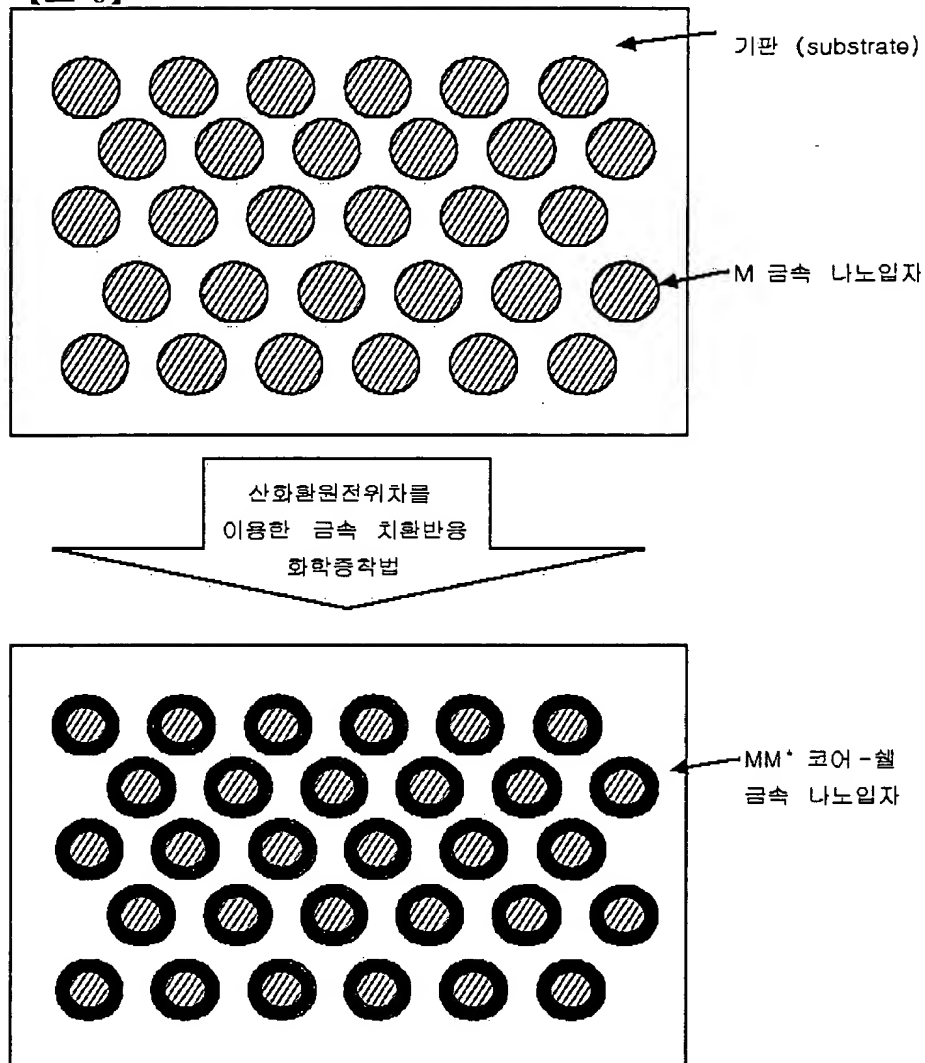
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

